

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680006227.0

[51] Int. Cl.

C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

F21V 9/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101128564A

[22] 申请日 2006.2.28

[21] 申请号 200680006227.0

[30] 优先权

[32] 2005.2.28 [33] JP [31] 052270/2005

[32] 2005.4.15 [33] JP [31] 118271/2005

[32] 2005.5.19 [33] JP [31] 146917/2005

[32] 2005.10.19 [33] JP [31] 304268/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/303730 2006.2.28

[87] 国际公布 WO2006/093135 日 2006.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.27

[71] 申请人 电气化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 江本秀幸 伊吹山正浩 野村谦二

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐迅

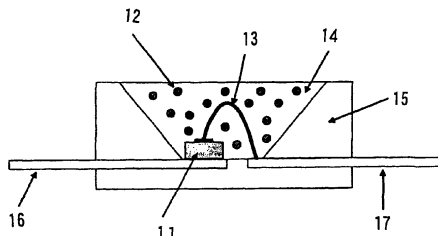
权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 2 页

[54] 发明名称

荧光体及其制造方法及使用了该荧光体的发光元件

[57] 摘要

本发明提供以蓝色 LED 或紫外 LED 为光源的白色 LED 的荧光体材料。荧光体由通式： $(M1)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成，式中，M1 为选自 Li、Mg、Ca、Y 及镧族金属 (La 和 Ce 除外) 的 1 种以上的元素，M2 为选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 的 1 种以上的元素， $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ ， $0 < Y \leq 0.7$ ， $0.6 \leq m \leq 3.0$ ， $0 \leq n \leq 1.5$ ， $X + Y = m/2$ ；其特征在于，该 α 型塞隆粉末所含的氧量比基于前述通式算得的值大且最大不超过该值的 0.4 质量%。



1. 粉末状荧光体, 其特征在于, 由通式: $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成, 式中, M1 为选自 Li、Mg、Ca、Y 及镧族金属(La 和 Ce 除外)的 1 种以上的元素, M2 为选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 的 1 种以上的元素, $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$, $0 < Y \leq 0.7$, $0.6 \leq m \leq 3.0$, $0 \leq n \leq 1.5$, $X+Y=m/2$ 。

2. 如权利要求 1 所述的荧光体, 其特征在于, 前述 α 型塞隆的粉末中的氧含量比基于前述通式算得的值大且最大不超过该值的 0.4 质量%。

3. 粉末状荧光体, 其特征在于, 由通式: $(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ 表示的 α 型塞隆形成, 式中, $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$, $0 < Y \leq 0.7$; 构成前述 α 型塞隆的粉末的一次粒子的平均长宽比在 3 以下, 且前述一次粒子的 80% (个数百分率) 以上的粒子的直径为 $3 \sim 10 \mu m$ 。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的荧光体, 其特征在于, 前述通式为 $(Ca, Eu)_m(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$, Eu 含量为 0.1~0.35at%, 晶格常数 a 为 0.780~0.790nm, 晶格常数 c 为 0.560~0.580nm。

5. 荧光体, 它是由金属的氮化物或氧氮化物的粒子构成的粉末状荧光体, 其特征在于, 在金属的氮化物或氧氮化物的粒子的至少一部分表面形成厚度为 $(10 \sim 180)/n$ 的透明膜, 厚度单位为纳米, n 为透明膜的折射率, 其值为 1.2~2.5。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的荧光体, 其特征在于, 塞隆的粉末粒子的至少一部分表面具有透明膜, 该透明膜的折射率 n 为 1.2~2.5, 形成厚度为 $(10 \sim 180)/n$ 的透明膜, 厚度单位为纳米, n 为透明膜的折射率, 其值为 1.2~2.5。

7. 如权利要求 1~4 中任一项或权利要求 6 所述的荧光体, 其特征在于, M1 至少含有 Ca, 且 M2 至少含有 Eu。

8. 如权利要求 7 所述的荧光体, 其特征在于, M1 为 Ca, 且 M2 为 Eu。

9. 如权利要求 5~8 中任一项所述的荧光体, 其特征在于, 前述透明膜的折射率 n 为 1.5~2.0。

10. 如权利要求 1~9 中任一项所述的荧光体, 其特征在于, 含有 5~300ppm 的氟。

11. 如权利要求 1~10 中任一项所述的荧光体, 其特征在于, 含有 10~3000ppm 的硼。

12. 如权利要求 1~4 及权利要求 6~11 中任一项所述的荧光体, 其特征在于, M1 至少含有 Ca, M2 至少含有 Eu, 且 $0.01 < Y/(X+Y) < 0.3$, 具备通过照射发光波长的最大强度位于 100~500nm 的紫外线或可见光而在 550~600nm 的范围波长区域具有峰值的发光特性。

13. 如权利要求 1~4 及权利要求 6~11 中任一项所述的荧光体, 其特征在于, 前述 α 型塞隆的粉末粒子的平均粒径为 1~20 μm 。

14. 如权利要求 1~4 及权利要求 6~12 中任一项所述的荧光体, 其特征在于, 除了构成前述 α 型塞隆元素以外的杂质在 1 质量%以下。

15. 荧光体的制造方法, 它是由通式: $\text{Ca}_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成的荧光体的制造方法, 式中, M2 为选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 的 1 种以上的元素, $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$, $0 < Y \leq 0.7$, $0.6 \leq m \leq 3.0$, $0 \leq n \leq 1.5$, $X+Y=m/2$; 其特征在于, 作为 Ca 的原料, 使用不含氧的钙化合物。

16. 如权利要求 15 所述的荧光体的制造方法, 其特征在于, 作为 Ca 的原料, 同时使用不含氧的钙化合物和含氧的钙化合物。

17. 如权利要求 16 所述的荧光体的制造方法, 其特征在于, 使用相对于含氧的钙化合物以摩尔比计在 0.5 倍以上的不含氧的钙化合物。

18. 如权利要求 15~17 中任一项所述的荧光体的制造方法, 其特征在于, 全部原料中的氧含量在 4 质量%以下。

19. 荧光体的制造方法, 其特征在于, 利用权利要求 15~18 中任一项所述的方法制造荧光体后, 再对前述荧光体进行酸处理。

20. 荧光体的制造方法, 其特征在于, 使通式: $\text{Ca}_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成的粉末状的荧光体悬浮于有机溶剂, 在该悬浮液中滴加有机金属络合物或金属醇盐, 在构成荧光体的 α 型塞隆粒子的至少一部分表面形成厚度为 $(10 \sim 180)/n$ 的透明膜, 厚度单位为纳米, n 为透明膜的折射率, 其值为 1.2~2.5; 上述通式中, M2 为选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 的 1 种以上的元素, $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$, $0 < Y \leq 0.7$, $0.6 \leq m \leq 3.0$, $0 \leq n \leq 1.5$, $X+Y=m/2$ 。

21. 荧光体的制造方法, 其特征在于, 使通式: $\text{Ca}_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成的粉末状的荧光体悬浮于水, 在保持 pH 一定的

同时滴加金属盐水溶液，在构成荧光体的 α 型塞隆粒子的至少一部分表面形成厚 $(10\sim 180)/n$ 的透明膜，厚度单位为纳米， n 为透明膜的折射率，其值为 $1.2\sim 2.5$ ；上述通式中， $M2$ 为选自Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er的1种以上的元素， $0.3\leq X+Y\leq 1.5$ ， $0<Y\leq 0.7$ ， $0.6\leq m\leq 3.0$ ， $0\leq n\leq 1.5$ ， $X+Y=m/2$ 。

22. 发光元件，它是含有发光光源和荧光体作为构成要素的发光元件，其特征在于，前述荧光体至少为权利要求1~14中任一项所述的荧光体。

23. 如权利要求22所述的发光元件，其特征在于，前述发光光源为发光波长的最大强度位于 $240\sim 480\text{nm}$ 的LED。

24. 如权利要求23所述的发光元件，其特征在于，将LED和权利要求1~14中任一项所述的荧光体埋入折射率 $1.58\sim 1.85$ 的树脂层中，该树脂层表面被折射率 $1.3\sim 1.58$ 的树脂覆盖。

25. 照明器具，其特征在于，使用了权利要求22~24中任一项所述的发光元件。

26. 如权利要求25所述的照明器具，其特征在于，使用了具备通过以具有 $100\sim 500\text{nm}$ 的波长的紫外线或可见光为激发源进行照射而在 $500\sim 550\text{nm}$ 的范围的波长区域具有峰值的发光特性的荧光体。

荧光体及其制造方法及使用了该荧光体的发光元件

技术领域

本发明涉及被紫外线乃至蓝色光激发而发出可见光线的 α 型塞隆(sialon, 硅铝氧氮耐火陶瓷)荧光体、其制造方法和使用了该荧光体的发光元件, 特别涉及白色LED。

背景技术

作为荧光体, 众所周知的有母体材料使用了硅酸盐、磷酸盐、铝酸或硫化物, 发光中心使用了过渡金属或稀土类金属的荧光体。另一方面, 对于白色LED, 被紫外线或蓝色光等具有高能量的激发源激发而发出可见光线的元件受到注目, 并进行了开发。但是, 前述现有的荧光体存在被暴露于激发源而导致荧光体的亮度下降的问题。作为亮度下降程度较小的荧光体, 最近受到注目的是氮化物和氧氮化物荧光体, 这是因为它们是激发光或发光可向长波长侧位移的材料。

已知作为氮化物和氧氮化物荧光体的特定的稀土类元素被赋活的 α 型塞隆具有有用的荧光特性, 研究将其用于白色LED等(参照专利文献1~5, 非专利文献1)。此外, 发现将稀土类元素赋活了的 $\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{Al})_3\text{N}_x$ 、 CaSiAlN_3 及 β 型塞隆具有同样的荧光特性(参照专利文献6, 非专利文献2、3)。此外, 提出了氮化铝、氮化硅镁、氮化硅钙、氮化硅钡、氮化镓、氮化硅锌等氮化物和氧氮化物的荧光体(以下, 也依次称为氮化物荧光体、氧氮化物荧光体)。

α 型塞隆通过在氮中的高温下对由氮化硅、氮化铝、氧化铝及侵入固溶于晶格间的元素的氧化物等形成的混合粉末进行煅烧而获得。根据氮化硅和铝化合物的比例、侵入固溶的元素的种类及成为发光中心的元素的比例等可获得多样的荧光特性。侵入固溶的元素为Ca、Li、Mg、Y或镧族金属(La和Ce除外), 为了确保电中性, 具有Si-N键部分地被Al-N键和Al-O键取代的结构。由于侵入固溶的元素的一部分是成为发光中心的稀土类元素, 所以显现荧光特性。

但是, 现在获得的白色LED存在发光效率不及荧光灯的问题, 从在产业领

LED。

与单色光不同，白色必须是多种色彩的组合，一般的白色 LED 由紫外 LED 或蓝色 LED 和以前述 LED 为激发源而发出可见光线的荧光体的组合构成。因此，为了提高白色 LED 的效率，必须在紫外 LED 或蓝色 LED 的 LED 本身的发光效率提高的同时，使用于其中的荧光体的发光效率提高，进一步使发出的光出射至外部的效率提高。为了扩大白色 LED 的包括一般照明用在内的用途，必须使上述所有的效率提高。

作为该荧光体的合成方法，已知例如为 α 型塞隆粉末时，在碳的存在下，于氮气氛中对氧化铝 (Al_2O_3)、氧化硅 (SiO_2)、可在晶格内固溶的金属或元素的氧化物等的混合粉末进行加热处理的还原氮化法(参照非专利文献 4~6)。

该方法的特征是，原料粉末价廉，可在 1500°C 左右的较低温度下合成。但是，合成过程中会产生多种中间生成物，同时会产生 SiO 或 CO 等气体成分，因此很难获得单相体，难以进行组成的严格控制和粒度的控制。

此外，通过在高温下对氮化硅、氮化铝及在它们的晶格内固溶的金属或元素的氧化物等的混合物进行煅烧，再粉碎所得烧结体，也可以获得 α 型或 β 型塞隆粉末。但是，如后所述，存在烧结体的粉碎操作使荧光体的发光强度下降的问题。

此外，白色 LED 用荧光体一般以微米尺寸的粒子分散于环氧树脂等密封材料中而被使用。但是，其分散状态及与密封材料的相容性对 LED 的光的出射效率造成很大影响。而且，以提高荧光体的发光效率和防止劣化为目的，对荧光体的表面涂敷也进行了探讨，其效果因荧光体而异，因此有时也会全无效果，存在不确定性(参照专利文献 7~9)。

另外，氮化物或氧氮化物的折射率大于以往被用于白色 LED 的 YAG:Ce 这样的氧化物类荧光体，且比重较小，所以如果象氧化物荧光体那样使用，则无法获得作为 LED 的足够的发光特性。

专利文献 1：日本专利特开 2002-363554 号公报

专利文献 2：日本专利特开 2003-336059 号公报

专利文献 3：日本专利特开 2003-124527 号公报

专利文献 4：日本专利特开 2003-206481 号公报

专利文献 5：日本专利特开 2004-186278 号公报

专利文献 6：日本专利特开 2004-244560 号公报

专利文献 7: 日本专利特开 2001-303037 号公报

专利文献 8: 日本专利特开 2000-204368 号公报

专利文献 9: 国际公开第 W096/09353 号文本

非专利文献 1: J. W. H. van Krebel, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", TU Eindhoven, The Netherlands, p. 145-161 (1998)

非专利文献 2: 第 65 届应用物理学会学术演讲会演讲预稿集(2004 年 9 月, 东北学院大学)No. 3 p. 1282-1284

非专利文献 3: 第 52 届应用物理学相关联合演讲会演讲预稿集(2005 年 3 月, 琦玉大学)No. 3 p. 1615

非专利文献 4: M. Mitomo 等, "Preparation of α -SiAlON Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation", Ceram. Int., 14, 43-48 (1988)

非专利文献 5: J. W. T. van Rutten 等, "Carbothermal Preparation and Characterization of Ca- α -SiAlON", J. Eur. Ceram. Soc., 15, 599-604 (1995)

非专利文献 6: K. Komeya 等., "Hollow beads Composed of Nanosize Ca α -SiAlON Grains", J. Am. Ceram. Soc., 83, 995-997 (2000)

发明的揭示

如上所述, 现有技术中, 氮化物荧光体或氧氮化物荧光体的粉体存在以下问题。即, 仅通过混合加热含构成元素的氮化物和含赋活元素的化合物或者用碳等还原氮化构成元素的氧化物的混合物, 无法获得具备足够特性的荧光体粉体。

特别是混合加热含构成元素的氮化物和含赋活元素的化合物的以往已知的氮化物或氧氮化物的制造方法中, 由于煅烧过程中的液相烧结粒子间的结合变得非常牢固, 因此为了获得所需粒度的粉末, 必须在严苛的条件下进行粉碎处理。此外, 粉碎条件越严苛混入杂质的机会越多, 同时会在各粒子表面导入缺陷。由于荧光体的表面近旁被激发光激发而发出荧光, 所以由粉碎处理引起的表面缺陷会对荧光特性造成较大影响, 存在发光特性劣化的问题。

此外, 氮化物粉体含有作为不可避免的杂质的氧, 该氧包括在粒内固溶的氧和以氧化物皮膜的形式存在于粒子表面的氧这 2 种。存在于粒子内的氧(以下称为固溶氧)和存在于表面的氧(以下称为表面氧)的量因氮化物粉体的制造过程、保存状态、氮化物的种类等而异, 因此, 导致采用氮化物原料合成的荧

光体的发光特性各异。

此外，由于氮化物和氧氮化物的折射率大于以往被用于白色 LED 的 YAG:Ce 这样的氧化物类荧光体，且比重小，所以如果象氧化物荧光体那样使用，则无法获得作为 LED 的足够的发光特性。

现有技术中， α 型塞隆荧光体的发光效率的改善主要着眼于成为结晶骨架的 α 型氮化硅中的 Al-N、Al-O 键的取代量或侵入晶格内的固溶元素的种类、量、比例这样的固溶组成而进行，还未对组成以外的因素进行探讨。

此外，对通过高温煅烧而获得的 α 型塞隆烧结体进行粉碎，获得 α 型塞隆粉末，但存在因为粉碎操作而附着于 α 型塞隆粉末的杂质的影响导致荧光体的发光强度下降的问题。

另外，白色 LED 用荧光体一般以微米尺寸的粒子分散在环氧树脂等密封材料中而被使用。从在树脂中的分散性或发色不均的角度考虑，必须规定粒子尺寸。 α 型塞隆荧光体由多个细小的一次粒子烧结而成的二次粒子构成。通常，由粒度分布测定获得的粒度信息就是该二次粒子的信息，用于荧光体时对前述二次粒子进行了探讨，但还未着眼于一次粒子进行研究。

本发明是用于解决上述课题的发明，其目的是提供发光效率良好的塞隆荧光体及使用了该荧光体的发光元件，特别是以蓝色 LED 或紫外 LED 为光源的发光效率良好的白色 LED。

本发明者对氮化物荧光体和氧氮化物荧光体进行了各种实验性的探讨后发现，通过适当地组合荧光体中的氧量、荧光体粒子表面的状态、表面涂敷、密封树脂等各种因素，可较大程度地左右该荧光体的荧光特性，从而完成了本发明。

特别是对于 α 型塞隆进行各种探讨后发现，特定结构的 α 型塞隆在 550~600nm 的范围的波长区域具有峰，且发光效率良好，适用于 LED、特别是以蓝色 LED 或紫外 LED 为光源的发光效率良好的白色 LED。

即，本发明提供荧光体，其特征在于，所述荧光体是由通式： $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成的粉末状荧光体，式中，M1 为选自 Li、Mg、Ca、Y 及镧族金属(La 和 Ce 除外)的 1 种以上的元素，M2 为选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 的 1 种以上的元素， $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ ， $0 < Y \leq 0.7$ ， $0.6 \leq m \leq 3.0$ ， $0 \leq n \leq 1.5$ ， $X+Y=m/2$ ；前述 α 型塞隆的粉末中的氧含量比基于前述通式算得的值大且最大不超过该值的 0.4 质量%。

此外，本发明涉及由金属的氮化物或氧氮化物的粒子构成的粉末状荧光体，其特征在于，在所述金属的氮化物或氧氮化物的粒子的至少一部分表面具有厚 $(10\sim 180)/n$ （单位：纳米）的透明膜。这里， n 为透明膜的折射率 $1.2\sim 2.5$ 。本发明的优选实施方式中， n 为 $1.5\sim 2.0$ 。较好的是该透明膜同样地形成于塞隆的粒子的至少一部分表面。

本发明提供荧光体，前述通式为 $(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ ，式中， $0.3\leq X+Y\leq 1.5$ ， $0<Y\leq 0.7$ ，构成前述 α 型塞隆的粉末的一次粒子的平均长宽比在3以下，且前述一次粒子的80%（个数百分率）以上的粒子的直径为 $3\sim 10\mu m$ 。

本发明提供荧光体，前述通式为 $(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ ，Eu含量为 $0.1\sim 0.35at\%$ ，晶格常数 a 为 $0.780\sim 0.790nm$ ，晶格常数 c 为 $0.560\sim 0.580nm$ 。

较好的是上述各荧光体中，M1至少含有Ca，且M2至少含有Eu，更好的是前述M1为Ca，且M2为Eu。

较好的是上述荧光体中，M1至少含有Ca，M2至少含有Eu，且 $0.01<Y/(X+Y)<0.3$ ，具备通过照射发光波长的最大强度位于 $100\sim 500nm$ 的紫外线或可见光而在 $550\sim 600nm$ 的范围的波长区域具有峰的发光特性。

较好的是前述 α 型塞隆的粉末形成的荧光体中，构成 α 型塞隆的粒子的平均粒径为 $1\sim 20\mu m$ ，更好的是构成 α 型塞隆的元素以外的杂质在1质量%以下。

本发明还提供发光元件，其特征在于，含有前述荧光体和发光波长的最大强度位于 $240\sim 480nm$ 的LED作为构成要素。较好的是该发光元件中，将LED和氮化物或氧氮化物荧光体埋入折射率 $1.58\sim 1.85$ 的相同的树脂层中，该树脂层表面被折射率 $1.3\sim 1.58$ 的树脂覆盖。

本发明还提供照明器具，其特征在于，由发光光源和荧光体构成，至少使用了前述荧光体。作为前述荧光体，优选使用M1至少含有Ca，M2至少含有Eu，且 $0.01<Y/(X+Y)<0.3$ ，具备通过以具有 $100\sim 500nm$ 的波长的紫外线或可见光为激发源进行照射而在 $550\sim 600nm$ 的范围的波长区域具有峰的发光特性的荧光体，以及具备通过以具有 $100\sim 500nm$ 的波长的紫外线或可见光为激发源进行照射而在 $500\sim 550nm$ 的范围的波长区域具有峰的发光特性的荧光体。

此外，本发明还提供使用了荧光体的照明器具，该照明器具由发光光源和荧光体构成，前述荧光体由通式： $(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆构成，该 α 型塞隆的Eu含量为 $0.1\sim 0.35at\%$ ，晶格常数 a 为 $0.780\sim$

0.790nm, 晶格常数 c 为 0.560~0.580nm。较好的是该照明器具以紫外线或可见光为激发源进行照射。

此外, 本发明还提供荧光体的制造方法, 它是通式: $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成的荧光体的制造方法, 式中, $M1$ 为选自 Li 、 Mg 、 Ca 、 Y 及镧族金属 (La 和 Ce 除外) 的 1 种以上的元素, $M2$ 为选自 Ce 、 Pr 、 Eu 、 Tb 、 Yb 及 Er 的 1 种以上的元素, $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$, $0 < Y \leq 0.7$, $0.6 \leq m \leq 3.0$, $0 \leq n \leq 1.5$, $X+Y=m/2$; 该方法的特征在于, 作为 Ca 原料, 使用不含氧的钙化合物。

此外, 本发明还提供荧光体的制造方法, 它是通式: $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成的荧光体的制造方法, 式中, $M1$ 为选自 Li 、 Mg 、 Ca 、 Y 及镧族金属 (La 和 Ce 除外) 的 1 种以上的元素, $M2$ 为选自 Ce 、 Pr 、 Eu 、 Tb 、 Yb 及 Er 的 1 种以上的元素, $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$, $0 < Y \leq 0.7$, $0.6 \leq m \leq 3.0$, $0 \leq n \leq 1.5$, $X+Y=m/2$; 该方法的特征在于, 作为 Ca 原料, 并用不含氧的钙化合物和含氧的钙化合物。较好的是该荧光体的制造方法中, 使用相对于含氧的钙化合物以摩尔比计在 0.5 倍以上的不含氧的钙化合物。更好的是该荧光体的制造方法中, 所有原料中的氧量在 4 质量% 以下。

此外, 本发明还提供荧光体的制造方法, 该方法的特征在于, 在利用前述本发明的荧光体的制造方法制造荧光体后, 再对前述荧光体进行酸处理。较好的制造方法是使通式: $Ca_xM2_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 表示的 α 型塞隆形成的粉末状的荧光体悬浮于有机溶剂, 在该悬浮液中滴加有机金属络合物或金属醇盐, 在构成荧光体的 α 型塞隆粒子的至少一部分表面形成厚 $(10 \sim 180)/n$ (单位: 纳米) 的透明膜。或者, 较好的制造方法是使前述荧光体悬浮于水, 在保持 pH 一定的同时滴加金属盐水溶液, 在构成荧光体的 α 型塞隆粒子的至少一部分表面形成厚 $(10 \sim 180)/n$ (单位: 纳米) 的透明膜。这里, n 为透明膜的折射率 1.2~2.5。

本发明的较好的荧光体为氮化物或氧氮化物或特定组成的 α 型塞隆, 且氧含量被特定, 或者具有在构成该荧光体的粒子的至少一部分表面以规定厚度设置了规定折射率的透明材料的结构, 所以与以往的荧光体相比, 可获得荧光特性、特别是 400~700nm 范围的发光特性良好的效果。藉此, 可适用于各种 LED, 特别是通过与在发光波长 240~480nm 具有最大强度的 LED 的组合能够获得良好的白色 LED。

本发明的具有特定结构的 α 型塞隆可被具有100~500nm波长的紫外线或可见光、特别是440~480nm的可见光有效地激发而产生在550~600nm的范围具有峰的光，所以适用于各种照明器具、特别是以蓝色LED或紫外LED为光源的白色LED，由良好的发光特性可获得高能率。

由于本发明的照明器具使用了前述由 α 型塞隆形成的荧光体，所以即使在高温下使用亮度变化也较少，且可延长使用寿命，特别是可发出440~480nm的可见光的蓝色LED用作发光光源时，通过该发光光源的光和自 α 型塞隆发出的光的组合，可容易地获得白色光，适用于各种用途。

利用本发明的荧光体的制造方法，可稳定且大量制造具有前述特征的荧光体。

附图的简单说明

图1为表示本发明的荧光体的一例的截面示意图。

图2为作为本发明的发光元件的一例的炮弹型LED的截面示意图。

图3为表示本发明的发光元件的另一例的截面示意图。

图4为本发明的实施例4所述的照明器具(表面安装LED)的简单说明图。

符号的说明：1为装入荧光体的密封材料，2为半导体元件部，3为引线框架，4为导线，5为炮弹型透明树脂，6为荧光体，7为树脂层，8为密封树脂，9为氮化物或氧氮化物荧光体，10为透明膜，11为蓝色LED片，12为 α 型塞隆荧光体，13为引线框架，14为密封树脂，15为容器，16、17为导电性端子。

实施发明的最佳方式

本发明对氮化物荧光体或氧氮化物荧光体进行了各种实验性探讨的结果是，满足以下(1)~(4)的条件可确保良好的荧光特性。即，(1)为特定组成的 α 型塞隆，且将氧含量限定在特定值，(2)形成为在氮化物荧光体或氧氮化物荧光体的至少一部分表面以规定厚度设置了规定折射率的透明材料的结构，(3)将 α 型塞隆的组成及其一次粒子的尺寸和形状特定或(4)将 α 型塞隆的组成和结晶结构特定。

首先，对上述(1)进行详细说明。以下如无特别限定，百分率表示质量%。

本发明的较好的荧光体由特定组成的 α 型塞隆形成。即， α 型塞隆以通式： $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (式中，M1为选自Li、Mg、Ca、Y及镧族金

属(La 和 Ce 除外)的 1 种以上的元素, M2 为选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 的 1 种以上的元素)表示是公知的, 而本发明选择具有 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X+Y=m/2$ 的关系的 α 型塞隆。该组成的 α 型塞隆对于获得荧光特性良好的荧光体非常重要。

前述组成中, 从以低成本获得稳定的荧光特性考虑, M1 优选 Ca。这种情况下, 基于荧光特性良好考虑, M2 选择 Eu。此外, Y 相对于 X+Y, 下限较好为 0.01 以上, 更好为 0.02 以上, 上限较好为 0.5 以下, 更好为 0.3 以下。如果 Y 相对于 X+Y 超过上限(0.5), 则会引起所谓的浓度猝灭, 荧光体的发光强度下降, 且由于 Eu 价高, 所以会导致成本上升。如果 Y 相对于 X+Y 未满足 0.01, 则发光中心减少, 亮度下降。

本发明具有前述特定组成的 α 型塞隆粉末所含的氧量比基于前述通式算得的值大且最大不超过该值的 0.4 质量%、较好为 0.25 质量%、更好为 0.15 质量%的范围内的构成, 基于该构成可获得荧光特性优于以往的效果。其结果是, 前述 α 型塞隆粉末所含的氧量的下限较好为 0.8 质量%以上, 更好为 1.0 质量%以上, 上限较好为 2.5 质量%以下, 更好为 2.0 质量%以下。

采用前述构成时, 虽然理由不明确, 但可获得粒子间的烧结被极力抑制了的氮化物或氧氮化物荧光体, 能够获得通过破碎程度的粉碎便能容易地微粒子化的效果。基于该效果, 可获得能够形成适合作为荧光体的粒度的特征。另外, 该荧光体因为前述特征而使粉碎处理产生的表面缺陷减少, 所以推测有利于前述发光特性良好的特征。

以下, 对(2)进行详述。

本发明基于下述结论。即, 通过形成在构成氮化物或氧氮化物荧光体的粒子的至少一部分表面配置了规定厚度的特定的透明膜的构造, 该荧光体的荧光特性提高。也就是说, 在粒子表面以规定厚度设置规定材质的透明膜时, 可提高荧光体的荧光特性。

对设置于粒子表面的透明膜进行探讨后发现, 透明膜存在合适的厚度范围, 如果比规定厚度小, 则难以设置均一性高的透明膜, 此外, 使荧光体粒子表面的缺陷减小或防止粒子表面的激发荧光体的光(简称为激发光)的反射等效果减弱, 如果过厚, 则引发膜本身造成的光的吸收, 因此存在荧光体的发光效率下降的倾向。此外, 为了以高再现性获得良好的荧光特性, 仅仅规定厚度并不够, 最好还考虑设定透明膜的折射率。

即，本发明的特征在于，荧光体是由金属的氮化物或氧氮化物的粒子构成的粉末状的荧光体，具有在其构成粒子的至少一部分表面以 $(10\sim 180)/n$ (单位：纳米， n ：透明膜的折射率)的厚度设置了折射率 $n(1.2\sim 2.5)$ 的透明膜的构造。通过采用该构造，在防止荧光体的粒子表面的缺陷的光反射和吸收的同时，荧光体的激发光吸收率提高，可稳定地提供高效率的荧光体。如果在前述数值范围以外，则透明膜的厚度不一定能够在合适的厚度范围内，所以不太理想。本发明的具有透明膜的粒子比较理想的是在整个粒子表面设置有透明膜，如果用扫描型电子显微镜观察该构造，则可观察到例如图1所例示的形态。本例中，氮化物或氧氮化物荧光体9的整个表面被透明膜10覆盖。但是，本发明中如果粒子表面的一部分，即，大致一半以上被覆盖，就可达到本发明的效果。

构成前述透明膜的材质只要是前述折射率 n 为 $1.2\sim 2.5$ 的透明(特好的是根据用途从紫外线至蓝色区域，特别是 $240\sim 480\text{nm}$ 区域内，具有透射系数在80%以上的透明度的材料)材质即可，可使用任意材质。作为该材质，可例示二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化镁、氟化镁等无机物，聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基苯乙烯等树脂。其中，为了具备荧光体的表面缺陷的减弱效果，最好选择无机物。

此外，荧光体用于LED等用途时，多数例子是将荧光体埋入树脂来使用，这种情况下，在前述树脂和荧光体表面之间存在前述透明膜层。此时，从光学方面考虑，希望透明膜的折射率介于前述树脂的折射率和荧光体构成粒子的折射率之间。例如，氮化硅的折射率为2.0，作为构成LED的密封材料而被广泛使用的环氧树脂或考虑被用于紫外线LED的硅树脂的折射率都在1.5附近。氮化物或氧氮化物荧光体的折射率没有公布的数据，但可实验性地确认其折射率较大。如果荧光体和密封树脂的折射率差较大，则导致通过密封树脂到达荧光体表面的激发光在该表面被反射。因此，在荧光体表面形成具有合适的折射率的膜有利于降低反射率，即，有利于提高荧光体的荧光效率。所以，透明膜的折射率的较好范围为 $1.5\sim 2.0$ ，更好为 $1.6\sim 1.9$ 。作为该物质，可例示氧化镁或氧化铝。

最好根据透明膜材料和用途适当选择透明膜的材质及其厚度。具体例如下所述。即，由于氧化镁的折射率在1.75附近，所以其膜厚为 $5\sim 100\text{nm}$ ，荧光体用于紫外激发型白色LED时，透明膜的厚度宜为 $5\sim 70\text{nm}$ ，较好为 $10\sim 60\text{nm}$ ，

用于蓝色激发型白色 LED 时,透明膜的厚度宜为 10~100nm,较好为 15~80nm。

已知蓝色或紫外发光元件的主成分为氮化镓,其折射率为 2.4~2.5 左右的非常大的值。这种情况下,为了有效地从发光元件获取光线,最好用折射率高的树脂覆盖发光元件。而且,覆盖荧光体的树脂(埋入荧光体的树脂)大多采用与覆盖发光元件的树脂同样的树脂。该用途中,优选使用聚碳酸酯树脂、苧类环氧树脂、苧类硅树脂、苯基硅烷类硅树脂、硫类环氧树脂等高折射率的树脂。另外,为了提高光线出射至发光元件外的效率,最好用低折射率的树脂覆盖这些树脂的外侧。作为该树脂,可例举环氧树脂、硅树脂、含氟树脂、含氟环氧树脂等。

因此,将氮化物荧光体或氧氮化物荧光体用于发光元件时,发光元件的构造如果是在荧光体(构成粒子)表面设置氧化铝或氧化镁等折射率 1.6~1.9 的透明膜,将其与折射率 1.58~1.85 的树脂,例如苧类环氧树脂等折射率较高的树脂混合,用该混合物密封半导体元件(发光二极管),再用折射率 1.3~1.58 的树脂,例如含氟环氧树脂等折射率较低的树脂包围密封材料的外周的构造,则能够构成发光效率高的发光元件。

本发明是包含前述荧光体和发光波长的最大强度在 240~480nm 的 LED 作为构成要素的 LED。如上所述,该 LED 反映荧光体所具备的良好的荧光特性,显现良好的发光效率。另外,前述荧光体中在荧光体构成粒子的至少一部分表面设置了透明膜的荧光体具有发光效率更佳的特征,所以比较理想,将透明膜的折射率为 1.6~1.9 的荧光体埋入树脂后用于 LED 时,可反映出荧光体本来的良好的荧光特性,所以更理想。

以下,对于(1)的荧光体,以 M1 为 Ca 时为例,对其制造方法进行详述。

α 型塞隆采用将(a)氮化硅、(b)氮化铝和氧化铝的任意 1 种以上、(c)含 M1 的化合物及(d)含 M2 的化合物按照所希望的组成适量混合而得的混合原料,对该原料进行加热而合成。本发明如上所述,为了实现氧含量满足 $0 \leq n \leq 1.5$,且在不超过基于通式算得的值的 0.4 质量%的范围内比该值大这样的条件,其特征是采用氧量尽可能少的原料。

即,本发明的荧光体的制造方法之一的特征在于,原料采用(a)氮化硅、(b)氮化铝、(c)含 Ca 化合物、(d)含 M2 化合物,且前述(c)含 Ca 化合物采用不含氧的钙化合物。这种情况下,作为前述不含氧的钙化合物,可例示例如氯化钙、硫化钙、氰氨化钙、碳化钙。通过采用该构成,可稳定提供被粉碎性良

好、荧光特性良好的荧光体。

作为本发明的荧光体的制造方法的优选实施方式，作为(c)含Ca化合物，可并用不含氧的钙化合物和含氧的钙化合物。这种情况下，作为不含氧的钙化合物，可例示前述氯化钙、硫化钙、氮化钙、氰氨化钙、碳化钙，作为含氧的钙化合物，可例示氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、硫酸钙、硝酸钙。采用该构成时，可使用CaO等的微粉使反应性增加的原料和价廉的钙化合物，可低成本地提供荧光体，所以被期待有利于产业发展的效果。

此外，并用不含氧的钙化合物和含氧的钙化合物时，其比例最好是前者相对于后者Ca的摩尔比在0.5倍以上。这是因为使用氧量高的原料可增加所得荧光体的氧量，防止荧光特性下降。

另外，关于前述混合原料，以 α 型塞隆的通式表示时，为了实现氧含量满足 $0 \leq n \leq 1.5$ ，且在不超过基于通式算得的值的0.4质量%的范围内比该值大这样的条件，混合原料中的氧量最好较少。本发明者进行探讨后发现，混合原料中的氧量在4质量%以下时，可切实地获得满足前述条件的荧光体，所以比较理想。

本发明中，最好还对荧光体(α 型塞隆)进行酸处理。本发明者进行探讨后发现，通过对荧光体进行酸处理，可减少荧光体的含氧量，其结果是，荧光特性提高。另外，通过增加该操作，可实现能够稳定获得荧光特性更佳的荧光体的效果。用于酸处理的酸可以是常用的酸，但较好的是可除去硅的氧化物的酸，例如氢氟酸或氢氟酸-硝酸、氢氟酸-盐酸等混合酸。

但是，本发明者也经历了荧光体中的氧量在将金属成分的分析值代入通式进行计算而求得的氧量以下的情况。这种情况下，无法获得良好的荧光特性。即，实际氧量少于由通式求得的氧量时，即使是由X射线衍射法无法确认 α 型塞隆以外的结晶相的情况，也认为存在与 α 型塞隆不同的相，因此无法获得理想的荧光特性。

以下，对(2)的荧光体的制造方法进行详述。

在荧光体表面形成透明膜的方法可采用已知的湿式法、CVD法、溅射法、真空蒸镀法、喷雾热分解法等各种方法，其中，从装置简单和成本低的角度考虑，优选湿式法和喷雾热分解法，以下所述为湿式法的例子。

即，本发明的荧光体的制造方法是使氮化物或氧氮化物荧光体，例如由具有前述所希望的组成的 α 型塞隆形成的荧光体悬浮于以醇等为代表的有机溶

剂中, 在该悬浊液中滴加有机金属络合物或金属醇盐和碱性水溶液, 在荧光体粒子表面形成金属氧化物或氢氧化物的皮膜, 然后根据需要在空气中或氮气等惰性气体中进行煅烧, 藉此在构成荧光体的 α 型塞隆粒子的至少一部分表面形成规定厚度的透明膜的方法。由于通过控制滴加条件易于对设置于粒子表面的透明膜的厚度进行控制, 所以可稳定地以高再现性提供荧光特性良好的荧光体。

作为湿式法的其它优选实施方式, 可例举使前述荧光体构成粒子悬浮于水, 在将 pH 保持一定的同时滴加金属盐水溶液, 在构成荧光体的 α 型塞隆粒子的至少一部分表面形成厚 $(10\sim 180)/n$ (单位: 纳米)的透明膜的方法。 n 为透明膜的折射率 $1.2\sim 2.5$ 。该方法是用搅拌机或超声波分散器使荧光体构成粒子悬浮于 pH 经过调整的碱、酸或缓冲液中, 滴加金属盐水溶液, 在荧光体表面形成该金属的氧化物或氢氧化物的皮膜后, 过滤, 洗涤, 干燥, 再根据需要在空气中或氮气等惰性气体中进行加热处理的方法。

该实施方式中, 形成透明膜后, 利用硅烷偶联剂, 较好为环氧硅烷偶联剂进行处理, 制作 LED 时被埋入的树脂和荧光体的结合性提高, 且荧光体在前述树脂中的分散性提高, 其结果是, LED 的特性上升。

以下, 对(3)的荧光体进行详述。

本例的荧光体的特征是, 前述通式为 $(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$, 式中, $0.3\leq X+Y\leq 1.5$, $0<Y\leq 0.7$, 构成前述 α 型塞隆的粉末的一次粒子的平均长宽比在 3 以下, 且前述一次粒子的 80%(个数百分率)以上的粒子的直径为 $3\sim 10\mu m$ 。以下, 对该荧光体进行说明。

α 型塞隆是 α 型氮化硅中的 Si-N 键的一部分取代之 Al-N 键及 Al-O 键, 为了确保电中性, 特定的阳离子侵入晶格内的固溶体, 以通式 $M_z(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ 表示。这里, M 为可侵入晶格内的元素, 具体为选自 Li、Mg、Ca、Y 及镧族金属(La 和 Ce 除外)的 1 种以上。M 的固容量 Z 值是由 Si-N 键的 Al-N 键及 Al-O 键的取代率决定的数值。

为了显现荧光特性, M 的一部分必须是可固溶成为发光中心的元素, 为了获得可见光发光的荧光体, 最好使用选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 的 1 种以上的元素。侵入固溶于晶格内的元素中, 如果无助于发光的元素为 M1、成为发光中心的元素为 M2, 则通式为 $(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ 。这里, 为了在获得 α 型塞隆单相的同时显现荧光特性, 最好满足 $0.3\leq X+Y\leq 1.5$, $0<Y\leq 0.7$ 。

如前所述，一般 α 型塞隆通过在高温的氮气气氛中对由氮化硅、氮化铝及侵入固溶的元素的化合物形成的混合粉末进行加热使其反应而获得。在升温过程中，介以氮化硅、氮化铝、它们的表面氧化物、甚至是固溶元素的化合物所形成的液相，发生物质的转移，生成 α 型塞隆。因此，合成后的 α 型塞隆因为由多个一次粒子烧结形成二次粒子，甚至是块状物，所以通过将其粉碎等形成粉末状。

本例的荧光体是基于对发光特性和粒子形态的关系进行探讨的结果，即，一次粒子的尺寸、分布及形状与发光特性密切相关的事实而获得的荧光体。即，本发明的荧光体除了前述组成以外，构成荧光体的粉末的一次粒子选择其平均长宽比在3以下，且以个数百分率计80%以上的粒子的直径为 $3\sim 10\mu\text{m}$ 。较好的是平均长宽比在2.5以下，以个数百分率计85%以上的粒子的直径为 $3\sim 10\mu\text{m}$ 。

对于一次粒子的长宽比，例如从在LED用密封树脂中的分散性或作为LED的发光强度，以及色调的不均的角度考虑，各向异性以小为宜，但只要一次粒子的平均长宽比在3以下，则在实用方面没有任何问题。一次粒子的平均长宽比可以是利用扫描型电子显微镜(SEM)测定至少500个以上的一次粒子的长宽比(长轴径/短轴径)，再算得算术平均值。

一次粒子的尺寸分布最好较窄。一次粒子的尺寸分布较宽的情况下，使用该荧光体时会发生发光强度及色调的不均。另一方面，如果一次粒子过分小，则因散射而导致光的吸收率下降的同时，粒子间的烧结更牢固地进行，因此为了获得作为粉末(二次粒子)所规定的粒度，就必须实施过度的粉碎处理，这样粒子表面会产生缺陷从而导致发光特性劣化或处理性劣化等不良情况的发生。基于上述理由，本发明中，一次粒子的尺寸选择具有 $3\sim 10\mu\text{m}$ 的直径的粒子以个数百分率计在80%以上。如后所述，个数百分率可以是利用扫描型电子显微镜(SEM)测定至少500个以上的一次粒子的相当于圆直径的径值，以其百分率确定的值。

此外，本发明还对 α 型塞隆荧光体的微量添加元素和发光特性的关系进行了研究，其结果是，含有氟 $5\sim 300\text{ppm}$ 、较好是 $20\sim 270\text{ppm}$ 或硼 $10\sim 3000\text{ppm}$ 、较好是 $200\sim 1000\text{ppm}$ 时，可获得更佳的发光特性，所以比较理想。这种现象在氟含量 5ppm 以上，硼含量 10ppm 以上时趋于显著，前者超过 300ppm ，后者超过 3000ppm 时，效果几乎不再提高。当然可以同时含有氟和硼。硼的测定采

用 ICP 光谱分析法实施，氟的测定采用离子色谱法实施。

对氟或硼的微量添加方法无特别限定，对于氟，优选原料的一部分使用氟化物，在合成中使过量的氟挥发的方法。对于硼，作为微量且均一地添加的方法，优选合成时充填原料混合粉末的坩埚使用六方晶氮化硼制坩埚，利用高温中由坩埚微量生成的含硼挥发物的方法。

此外，在后述的加热处理中，使作为挥发性的含氟物的原料中的氟化合物的一部分挥发，藉此可控制 α 型塞隆中的氟含量，或者在加热处理后，通过盐酸或硫酸等酸的处理，也能够除去残留的氟化合物而达到控制 α 型塞隆中的氟含量的目的。

作为固溶于 α 型塞隆的晶格内的元素，M1 选择 Ca、M2 选择 Eu 时，通过以具有 100~500nm 的波长的紫外线或可见光为激发源进行照射，可获得在 550~600nm 的范围的波长区域中具有峰、显现黄~橙色光的荧光体。例如作为激发源使用蓝色 LED 时，通过从该荧光体发出的黄色光和激发光的混合，可获得白色 LED，因此能够提供以白色 LED 等为代表的放出白色光的照明器具，所以比较理想。

关于在 α 型塞隆的晶格内固溶的元素，作为成为发光中心的 Eu 的原子量比，较好的范围是 $0.01 < Y/(X+Y) < 0.3$ 。如果 $Y/(X+Y)$ 超过 0.01，则不会出现由于发光中心减少而使发光亮度下降的现象，如果未满足 0.3，则不会发生因固溶的 Eu 离子间的干涉而引发浓度猝灭导致发光效率下降的现象。

以下，作为获得本例的荧光体的方法，例示固溶了 Ca 和 Eu 的 α 型塞隆的合成方法。但是，制造方法并不仅限于此。

本例的荧光体使用氮化硅、氮化铝、含钙化合物及氧化铕的粉末作为原料。由于氟化物的沸点较高，所以这些原料中优选使用氟化钙作为氟源。但是，全部钙源都为氟化钙时，很难获得 α 型塞隆单相，因此最好与碳酸钙等加热后成为氧化钙的化合物混合。

作为混合前述各原料的方法，可采用干式混合的方法、在与原料各成分实质上不发生反应的惰性溶剂中进行湿式混合后除去溶剂的方法等。作为混合装置，优选使用 V 型混合机、摇摆式混合机、球磨机、振动磨机等。

将按照所希望的组成混合而得的粉末(以下简称为原料粉末)充填入至少与该原料粉末接触的面由氮化硼形成的坩埚等容器内，通过在氮气氛中于 1600~1800℃ 的温度范围内加热规定时间，获得 α 型塞隆。容器材质使用氮化

硼不仅因为其与原料各成分的反应性非常低，还因为由容器产生的含硼微量挥发成分具有促进 α 型塞隆的一次粒子的结晶成长的效果。从抑制加热中粒子间烧结的角度考虑，原料混合粉末充填容器时最好尽可能地大容量填入。具体来讲，原料混合粉末对合成容器的填充率最好在40体积%以下。

加热处理温度在1600℃以上时，不会出现大量存在未反应物或一次粒子的成长不充分的问题，如果在1800℃以下，则不会出现粒子间的烧结变得显著的现象，所以比较理想。

加热处理时的加热时间可在不会出现大量存在未反应物或一次粒子的成长不充分的问题，或者不会发生粒子间的烧结等不良情况的时间范围内进行选择。该加热时间，优选2~24小时左右。

由上述操作获得的 α 型塞隆为块状，所以通过将其破碎、粉碎及根据情况与分级处理组合可形成规定尺寸的粉末，获得适用于各种用途的粉末状荧光体。

作为LED用荧光体使用时，多个一次粒子烧结而形成的二次粒子的平均粒径较好为3~20 μm 。二次粒子的平均粒径如果在3 μm 以上，则发光强度不会下降，平均粒径如果在20 μm 以下，则在密封LED的树脂中的均一分散变得容易，可抑制发光强度及色调不均，能够实际使用。

由以上制法获得的 α 型塞隆形成的块状物显现易分散性良好、能够用乳钵等容易地粉碎成规定粒度的特征，作为粉碎方法，可采用球磨机或振动磨机、喷射式磨机等常用粉碎机等。

以下对(4)进行详述。

本例的 α 型塞隆以通式： $(\text{Ca}, \text{Eu})_{m/2}(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ 表示，为了在获得 α 型塞隆单相的同时显现荧光特性， m 和 n 较好为 $0.6 \leq m \leq 3.0$ ， $0 \leq n \leq 1.5$ 的范围，如果在该范围内，则可切实地获得后述的发光特性。具体来讲，本例的 α 型塞隆是通式： $(\text{Ca}, \text{Eu})_{m/2}(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ ，Eu含量为0.1~0.35at%，晶格常数 a 为0.780~0.790nm，晶格常数 c 为0.560~0.580nm的荧光体。较好的是Eu含量为0.1~0.25at%，晶格常数 a 为0.780~0.789nm，晶格常数 c 为0.563~0.577nm。

即使是上述通式的 α 型塞隆，有时也无法获得充分的发光特性。但是，该 α 型塞隆的Eu含量为0.1~0.35at%、晶格常数 a 为0.780~0.790nm、晶格常数 c 为0.560~0.580nm时，可获得发光特性特好的荧光体。

如后述的实施例所例示，本例的晶格常数 a 为 $0.784\sim 0.787\text{nm}$ 、晶格常数 c 为 $0.569\sim 0.572\text{nm}$ 的 α 型塞隆通过严格地特定其组成而获得。即，掺合原料满足 Eu 含量为 $0.1\sim 0.35\text{at}\%$ ，在对其后的煅烧原料时的氛围气进行控制的同时合成 α 型塞隆。此外，如果满足 $0.6\leq m\leq 3.0$ 、 $0\leq n\leq 1.5$ ，则更容易获得具有前述特定范围的晶格常数的 α 型塞隆。

如前所述，一般通过在高温的氮气氛中对由氮化硅、氮化铝及侵入固溶的元素的化合物形成的混合粉末进行加热使其反应而获得 α 型塞隆。在升温过程中，介以氮化硅、氮化铝、它们的表面氧化物、甚至是固溶元素的化合物所形成的液相，发生物质的转移，生成 α 型塞隆。因此，合成后的 α 型塞隆因为由多个一次粒子烧结形成二次粒子，甚至是块状物，所以通过将其粉碎等形成为合适的粉末状荧光体。

本例的 α 型塞隆也是如此，即，合成后的 α 型塞隆同样因为多个一次粒子烧结形成二次粒子，甚至是块状物，所以通过将其粉碎、破碎等获得由 α 型塞隆形成的粉末状荧光体。

以上通过粉碎、破碎而获得的 α 型塞隆形成的粉末状荧光体在构成 α 型塞隆的粉末的粒子的平均粒径为 $1\sim 20\mu\text{m}$ 时，可获得更高的发光特性。这是因为如果粒子的平均粒径在前述范围内，则可抑制过度微粉化发生散射而造成的光的吸收率下降或粗粉造成的发光强度及色调不均的情况的出现。

被合成或粉碎的 α 型塞隆粉末在其制造过程中容易混入各种杂质。本发明者的讨论结果是， α 型塞隆粉末中构成元素以外的杂质在 1 质量% 以下时不会发生发光强度下降，可实际使用。

用于抑制前述杂质量的各原料的混合方法及混合装置、在高温的氮气氛中对原料粉末加热使其反应的方法和条件及合成后的粉碎方法等实质上与前述 (3) 的荧光体的制造方法相同，省略对其说明。

本发明的荧光体 (α 型塞隆) 具有从紫外线至可见光的较宽的激发范围，发出可见光，所以适用于发光元件及照明器具。特别是作为 α 型塞隆的晶格内的侵入元素选择 Ca 和 Eu 而获得的荧光体，具有峰波长为 $550\sim 600\text{nm}$ 的黄~橙色光的高亮度发光特性。

因此，本发明的 α 型塞隆被作为以发光光源和荧光体为构成要素的发光元件或使用该发光元件所构成的照明器具的荧光体使用，特别是通过以含有 $440\sim 480\text{nm}$ 的波长的可见光为激发源进行照射而具备在 $550\sim 600\text{nm}$ 的范围的

波长区域具有峰的发光特性，因此具有通过与蓝色 LED 组合易于获得白色光的特征。此外，由于该 α 型塞隆即使暴露于高温下也不会发生劣化，且耐热性良好，在氧化气氛及水分环境下的长期稳定性良好，因此反映这些优点而使照明器具具备高亮度和长寿命的特征。

本发明的照明器具采用至少 1 种发光光源和本发明的荧光体构成。作为本发明的照明器具，包括 LED、荧光灯等，例如可利用日本专利特开平 5-152609 号公报、日本专利特开平 7-99345 号公报、日本专利第 2927279 号公报等记载的公知方法，采用本发明的荧光体制得 LED。这种情况下，发光光源优选使用发出 350~500nm 的波长的光的紫外 LED 或蓝色 LED，特好的是使用发出 440~480nm 的波长的光的蓝色 LED，作为它们的发光元件，包括由 GaN 或 InGaN 等氮化物半导体形成的元件，通过调整组成，可形成为发出规定波长的光的发光光源。

另外，本发明的荧光体除了在该照明器具中单独使用的方法以外，通过与其它的具有发光特性的荧光体并用，也可构成发出所希望的颜色照明器具。特别是以蓝色 LED 为激发源时，本发明的荧光体与发出峰波长为 500~550nm 的绿~黄色光的荧光体组合时，可发出色温较宽的白色光。作为该荧光体，可例举固溶了 Eu 的 β 型塞隆。此外，通过与 $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ 等红色荧光体组合，可实现显色性的提高。

图 2 为作为本发明的发光元件的一例的炮弹型 LED 的截面示意图。图 2 中，1 为装入荧光体的树脂材料，2 为半导体元件部，3 为引线框架，4 为导线，5 为炮弹型透明树脂。本发明的荧光体以被混入装入荧光体的树脂材料 1 的状态与半导体元件部 2 组合而构成白色 LED。

图 3 为本发明的发光元件的另一例的截面示意图。该发光元件中，用埋入了本发明的荧光体 6 的树脂层 7 覆盖被设置于容器 15 的底部的半导体元件部 2，用密封树脂 8 包封该树脂层 7 的上表面。

实施例

以下，基于实施例和比较例对本发明进行详细说明。

(实施例 1)

(实施例 1-1)

本实施例的 α 型塞隆的原料粉末的配比组成是，氮化硅粉末(电气化学工

业制, 9FW 级)83.0 质量份、氮化铝粉末(トクヤマ制, F 级)10.5 质量份、氧化铈粉末(信越化学工业制, RU 级)1.5 质量份和硫化钙粉末(和光纯工业制)5.5 质量份。

然后, 在乙醇溶剂中, 对上述原料粉末进行 3 小时使用了氮化硅质罐和磨球的湿式球磨机混合, 过滤, 干燥, 获得混合粉末。用 LECO 公司制氧分析计测得混合粉末的氧量为 1.2 质量%。将 100g 混合粉末填充入内径 100mm、高 60mm 的氮化硼制坩埚中, 用石墨加热的电炉在大气压的氮气氛中于 1750℃ 进行 12 小时的加热处理。用玛瑙乳钵破碎所得生成物, 使其通过网眼 45 μm 的筛子。利用上述操作, 获得作为 α 型塞隆的荧光体的合成粉末。

由所得粉末的金属成分分析值计算而得的 α 型塞隆粉末的组成是 $\text{Ca}_{0.48}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{10.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$, 组成 $X+Y=0.53$, $Y/(X+Y)=0.09$ 。由组成算出的氧量为 1.36 质量%。用 LECO 公司制氧分析计测得所获得的 α 型塞隆荧光体的氧量为 1.40 质量%。此外, 用日立制作所制荧光分光光度计测定荧光特性, 以激发波长 400nm 测得的发光光谱的峰波长为 580nm。

作为与其它实施例、比较例的发光特性的比较, 将本实施例的峰波长下的发光强度定为 100, 相对地比较其它实施例、比较例的以 400nm 的激发波长测得的发光光谱的峰波长下的发光强度。

(实施例 1-2)

除了用 2.8 质量份硫化钙粉末和 3.8 质量份碳酸钙(以下有时简称为 CaCO_3) 粉末(关东化学制, 特级试剂)替代实施例 1-1 的原料粉末中的硫化钙(以下有时简称为 CaS)粉末 5.5 质量份以外, 其它与实施例 1-1 同样, 制得 α 型塞隆荧光体。此外, 这时的 CaS/CaCO_3 的摩尔比为 1。原料混合粉的氧量为 3.4 质量%。

所得 α 型塞隆粉末的组成是 $\text{Ca}_{0.48}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{10.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$, 组成 $X+Y=0.53$, $Y/(X+Y)=0.09$ 。由组成算出的氧量为 1.36 质量%。用 LECO 公司制氧分析计测得所获得的 α 型塞隆荧光体的氧量为 1.71 质量%。此外, 与实施例 1 同样测定荧光特性, 如果将实施例 1 的发光强度定为 100, 则发光强度的相对值为 85。

(比较例 1-1)

除了用 7.6 质量份碳酸钙粉末(关东化学制, 特级试剂)替代实施例 1-1 的原料粉末中的硫化钙粉末 5.5 质量份以外, 其它与实施例 1-1 同样, 制得 α 型塞隆的荧光体。原料混合粉的氧量为 5.6 质量%。

所得 α 型塞隆的组成是 $\text{Ca}_{0.48}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{10.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$, 组成 $X+Y=0.53$, $Y/(X+Y)$

=0.09。由组成算出的氧量为 1.36 质量%。用 LECO 公司制氧分析计测得所获得的 α 型塞隆荧光体的氧量为 1.80 质量%。此外，发光强度的相对值为 65。

(实施例 1-3)

将实施例 1-2 所得的 α 型塞隆荧光体分散于 48% 氢氟酸：60% 硝酸：蒸馏水 = 40：10：50 (体积%) 的混合溶液中，于 50℃ 保持 2 小时，用蒸馏水洗涤过滤，再分散于浓硫酸：蒸馏水 = 50：50 (容积%) 的混合溶液中，于 90℃ 保持 2 小时，用蒸馏水洗涤过滤，干燥。所得粉体的氧量为 1.55 质量%。发光强度的相对值为 90。

(比较例 1-2、实施例 1-4)

原料粉末的配比组成是，氮化硅粉末 (电气化学工业制，9FW 级) 33.5 质量份、氮化铝粉末 (トクヤマ 制，F 级) 29.5 质量份、氧化铈粉末 (信越化学工业制，RU 级) 2.5 质量份和氮化钙粉末 (和光纯工业制) 35.0 质量份。

然后，在二甲苯溶剂中，对上述原料粉末进行 3 小时使用了氮化硅质罐和磨球的湿式球磨机混合，过滤，干燥，获得混合粉末。将 100g 混合粉末填充入内径 100mm、高 60mm 的氮化硼制坩埚中，用石墨加热的电炉在压力 0.9MPa 大气压的氮气气氛中于 1800℃ 进行 12 小时的加热处理。用玛瑙乳钵破碎所得生成物，使其通过网眼 45 μm 的筛子，获得 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光体粉末。

以 400nm 的激发波长测定的发光光谱的峰波长为 650nm。以下的实施例和比较例中，以本实施例的峰波长下的发光强度为 100 (比较例 1-2)，相对地比较以 400nm 的激发波长测定的发光光谱的峰波长下的发光强度。

将 5.0g 所得 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 荧光体粉末充分分散于溶有 0.5g 乙醇镁 (化学式： $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) 的异丙醇 50ml。在充分搅拌分散液的同时滴加 15% 氨水溶液 50ml。过滤洗涤所得浆料，干燥，于 1100℃ 在氮气气氛中进行 1 小时的煅烧，获得带氧化镁被膜的荧光体。

用透射型电子显微镜观察所得荧光体的结果是，氧化镁膜的厚度约为 60nm。测定荧光光谱的结果是，发光光谱强度为 115 (实施例 1-4)。

此外，用大塚电子株式会社制反射分光膜厚计测得与上述同样操作而获得的氧化镁膜的折射率为 1.73。

(比较例 1-3)

除了乙醇镁的量为 1.0g 以外，其它与实施例 1-6 同样，获得带氧化镁被膜的荧光体。用透射型电子显微镜观察所得荧光体的结果是，氧化镁膜的厚度

约为 110nm。荧光光谱的测定结果是，比较例 1-2 定为 100 时的发光光谱强度为 96。

(实施例 1-5)

本实施例是在 α 型塞隆荧光体表面形成了作为透明膜的氧化铝膜的例子。在 0.1M 硼酸 0.1M 氯化钾水溶液 50ml 中加入 0.1M 氢氧化钠水溶液 32ml，用蒸馏水稀释为 100ml。在该水溶液中投入 5.0g 与实施例 1-1 同样制得的 α 型塞隆荧光体粉末，使其充分分散。

采用氢氧化钠水溶液将前述浆料的 pH 维持在 9.0~10.5 的范围的同时，滴加 0.1M 硫酸铝水溶液 10ml，获得在浆料的粒子表面附着了氢氧化铝微粒的荧光体粒子。洗涤干燥该荧光体粒子后，在空气中于 600℃ 进行 2 小时的准煅烧，获得表面形成有氧化铝层的荧光体粉末。用透射型电子显微镜观察荧光体粒子的结果是，氧化铝层的厚度约为 50nm。采用荧光分光光度计测定荧光光谱的结果是，实施例 1-1 定为 100 时的发光强度相对值为 108。

与实施例 1-4 同样地测得由与上述同样操作而获得的氧化铝层的折射率为 1.70。

(实施例 1-6)

本实施例是在 α 型塞隆荧光体的表面形成了二氧化硅膜的例子。使与实施例 1-1 同样操作而获得的氧氮化物荧光体粉末 5.0g 充分分散于溶有 1.0g 四乙氧基硅烷的异丙醇 50ml 蒸馏水 20ml 的混合液中。在充分搅拌分散液的同时滴加 15% 氨水溶液 50ml。然后，一边搅拌一边加热回流 2 小时。过滤洗涤干燥所得浆料，于 600℃ 在氮气氛中进行 1 小时的煅烧，获得带非晶态二氧化硅被膜的荧光体。

用透射型电子显微镜观察所得荧光体的结果是，二氧化硅膜的厚度约为 70nm。测定荧光光谱的结果是，实施例 1-1 定为 100 时的发光光谱强度为 113。

此外，与实施例 1-4 同样地测得的由与上述同样操作而获得的二氧化硅膜的折射率为 1.48。

(实施例 1-7)

将 10g 与实施例 1-5 同样操作而获得的带氧化铝被膜的氧氮化物荧光体和 1.0g 环氧硅烷偶联剂(信越 silicone 制, KBE402)一起加入 100g 水中，在搅拌的同时放置一晚。然后，将 0.5g 过滤干燥后的经硅烷偶联剂进行了处理的氧氮化物荧光体与 5.0g 环氧树脂(サンエリック制 NLD-SL-2101)混炼，在发光波

长 470nm 的蓝色 LED 上灌注，真空脱气，于 110℃ 进行加热固化，制得表面安装 LED。在该表面安装 LED 中通入 10mA 的电流，测定发出的光的发光光谱，将 580nm 下的强度定为 100。

(实施例 1-8)

采用与实施例 1-6 同样操作而获得的带二氧化硅被膜的氧氮化物荧光体，与实施例 1-7 同样制得表面安装 LED，测定发光光谱。

580nm 下的强度在实施例 1-7 定为 100 时为 95。

(实施例 1-9)

以使用了茱类环氧化合物的环氧树脂(折射率 1.6)替代实施例 1-7 记载的环氧树脂进行灌注，环氧树脂固化后，在表面涂布含氟涂敷剂(东京产业洋纸制，INT350，折射率 1.36)，设置约 1 μm 的含氟树脂层。该发光元件的发光光谱的 580nm 下的发光强度在实施例 1-7 定为 100 时为 108。

(实施例 1-10)

将 10g 与实施例 1-4 同样操作而获得的氮化物荧光体和 1.0g 环氧硅烷偶联剂一起加入 100ml 蒸馏水中，在搅拌的同时放置一晚。然后，过滤干燥，测定发光光谱，其结果是，650nm 下的发光强度在实施例 1-4 定为 100 时为 104。

(比较例 1-4)

采用与实施例 1-1 同样操作而获得的不带氧化铝皮膜的氧氮化物荧光体，与实施例 1-7 同样，制得表面安装 LED。该 LED 的发光光谱的 580nm 下的强度在实施例 1-7 定为 100 时为 75。

(比较例 1-5)

除了原料粉末是 51.0 质量份氮化硅粉末、30.0 质量份氮化铝粉末、3.1 质量份氧化铈粉末(信越化学工业制，RU 级)、17.0 质量份硫化钙粉末的配比组成以外，其它与实施例 1-1 同样操作，制得氧氮化物荧光体。用 X 射线衍射装置分析所得粉末的结果是，测出无法归属于 α 型塞隆的多个峰。如果由金属成分的分析值以 α 型塞隆进行计算，则通式为 $\text{Ca}_{1.54}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_{7.2}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{1.5}\text{N}_{14.5}$ ，组成 $X+Y=1.64$ 。580nm 下的发光强度的相对值在实施例 1-1 定为 100 时为 50。

(实施例 1-11)

用氮化硅制罐和磨球，将氮化硅粉末(电气化学工业制，9FW 级)90.1 质量份、氮化铝粉末(トクヤマ制，F 级)9.0 质量份和氧化铈粉末(信越化学工业制，RU 级)0.9 质量份在乙醇溶剂中混合 2 小时，过滤，干燥，获得混合粉末。用

石墨加热的电炉在 0.9MPa 的氮气氛中于 1900℃ 进行 12 小时的加热处理，用玛瑙乳钵破碎所得生成物，使其通过网眼 45 μm 的筛子。利用上述操作，获得作为 β 型塞隆的荧光体的合成粉末。采用日立制作所荧光分光光度计测定荧光特性的结果是，以 400nm 的激发波长测得的发光光谱的峰波长为 540nm。

与实施例 1-5 同样地对该粉体进行处理，表面带有氧化铝的被膜，测定荧光特性。不带被膜的 β 型塞隆荧光体粉体的 540nm 下的发光强度定为 100 时的带被膜的荧光体粉体的发光强度为 110。

(实施例 2)

(实施例 2-1)

作为原料粉末，使用电气化学工业株式会社制氮化硅粉末(NP200 级)、トクヤマ株式会社制氮化铝粉末(F 级)、关东化学株式会社制碳酸钙粉末(特级试剂)、和光纯药株式会社制氟化钙粉末(特级试剂)和信越化学工业株式会社制氧化铈粉末(RU 级)，为了合成后形成为 α 型塞隆单相，按照表 1 所示配比进行配料。

表 1

	混合组成(质量%)						合成条件	
	Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	CaF ₂	Eu ₂ O ₃	B ₂ O ₃	温度(°C)	保持时间(hr)
实施例 2-1	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	—	1700	16
实施例 2-2	73.75	14.92	5.77	4.50	1.07	—	1700	6
实施例 2-3	81.35	10.19	3.52	2.75	2.19	—	1700	16
比较例 2-1	80.98	10.14	7.43	—	1.45	—	1700	16
比较例 2-2	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	1.00	1700	16
比较例 2-3	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	—	1550	16

以异丙醇为溶剂，采用塑料制罐和氮化硅制磨球，对混合的原料用粉末进行湿式球磨机混合，利用旋转蒸发器除去溶剂，获得混合粉末。

将前述混合粉末约 50g 装入内径 80mm、高 50mm 的十分致密的氮化硼质坩埚(电气化学工业株式会社制，N-1 级)使体积密度达到约 0.3g/cm³。给该坩埚盖上相同材质的盖子，在石墨加热的电炉内，于氮的大气压的气氛中进行加热处理。加热时的最高温度及保持时间示于表 1。用玛瑙乳钵破碎所得试料直至

其通过网眼 $75\ \mu\text{m}$ 的筛子。

对于以上操作所得的粉末，进行利用 X 射线衍射 (XRD) 法的结晶相的鉴定及利用 Rietveld 分析的结晶相的定量评价，以及利用激光衍射散射法的二次粒子的粒度分布测定。此外，利用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察粉末，由所得观察图像测定一次粒子的相当于圆直径的径值和长宽比 (长轴径/短轴径)，算出相当于圆直径的径值分布 ($3\sim 10\ \mu\text{m}$ 的相当于圆直径的径值的一次粒子个数占全部一次粒子个数的比例) 及平均长宽比。对至少 500 个以上的一次粒子进行评价。

采用分光荧光光度计测定蓝色光激发 (波长 460nm) 时的荧光光谱，求出光谱的峰强度和峰波长。由于峰强度因测定装置和条件而发生变化，所以单位为任意单位，进行相同条件下测定的实施例及比较例的比较。

利用 ICP 光谱分析法测定合成粉末中的硼量，利用以下方法测定氟量。将 0.5g 试料导入 1200°C 的反应管内，利用 $95\sim 96\text{°C}$ 的水蒸气水解，将产生的气体吸收入 0.05 质量% NaOH 溶液 10ml 后，利用离子色谱法测定氟量。上述评价结果示于表 2。

表 2

	B 含量 (ppm)	F 含量 (ppm)	平均二次粒子 粒径 (μm)	一次粒子 (SEM)		发光特性 (460nm 激发)	
				$3\sim 10\ \mu\text{m}$ 粒 子的比例 (%)	平均 长宽比	峰强度 (任意)	峰波长 (nm)
实施例 2-1	590	40	10	92	1.5	685	587
实施例 2-2	460	250	8.8	87	1.4	620	584
实施例 2-3	620	30	12	90	1.5	590	589
比较例 2-1	580	N. D.	14	40	1.3	360	590
比较例 2-2	4520	35	11	90	1.5	480	588
比较例 2-3	380	1200	7.5	20	1.1	430	582

XRD 测定的结果是，合成粉末为 α 型塞隆单相，平均粒径 (二次粒子) 为 $10\ \mu\text{m}$ 。SEM 观察的结果是，粒子形态是微米尺寸的近似等轴状的一次粒子多个烧结。一次粒子中相当于圆直径的径值为 $3\sim 10\ \mu\text{m}$ 的粒子的比例为 92% ，平均长宽比为 1.5 。硼含量为 590ppm ，氟含量为 40ppm 。如果被波长 460nm 的蓝色光激发，则发出峰波长 587nm 的黄橙色光。

(实施例 2-2, 2-3)

按照与实施例 2-1 同样的方法和顺序，进行实施例 2-2 和 2-3。原料粉末配比组成及合成条件示于表 1，合成品的评价结果示于表 2。

(比较例 2-1~2-3)

按照与实施例 2-1 同样的方法和顺序, 进行比较例 2-1~2-3。但是, 比较例 2-2 中, 除了实施例 2-1 的原料粉末以外还添加了相对于所有原料粉末为 1 质量%的和光纯药株式会社制氧化硼粉末。

比较例 2-1 中, 构成合成粉末的一次粒子的尺寸在亚 μm ~数 μm 的较宽范围内, 相当于圆直径的径值为 $3\sim 10\mu\text{m}$ 的粒子在一次粒子中的比例为 40%。发光光谱的峰波长为 590nm, 与实施例 2-1 接近, 但发光强度只有一半左右。比较例 2-2 中, 硼含量为 4520ppm, 发光光谱的峰波长为 588nm, 发光强度为实施例 2-1 的约 70%。比较例 2-3 中, 硼含量为 1200ppm, X 射线衍射结果是, 确认 α 型塞隆以外, 还有未反应的氮化硅、氮化铝及铈的氧氟化物存在。SEM 观察结果是, 一次粒子由少数的微米尺寸的粒子和多数的亚微米粒子构成, 相当于圆直径的径值为 $3\sim 10\mu\text{m}$ 的一次粒子的比例为 20%, 较低。发光强度为实施例 2-1 的约 60%。

(实施例 2-4)

将 10g 实施例 2-1 获得的 α 型塞隆荧光体和 1.0g 环氧硅烷偶联剂(信越 silicone 株式会社制, KBE402)一起加入 100g 水中, 在进行搅拌的同时放置一晚。然后, 将适量的过滤干燥后的经硅烷偶联剂进行了处理的 α 型塞隆荧光体与 10g 环氧树脂(サンエレクト株式会社制 NLD-SL-2101)混炼, 在发光波长 460nm 的蓝色 LED 上灌注, 真空脱气, 于 110°C 将前述树脂加热固化, 制得表面安装 LED。

图 4 所示为白色 LED(前述表面安装 LED)的简单结构图。即, 图 4 所示的白色 LED 通过以下工序构成。即, 使蓝色 LED 片 11 与导电性端子 16 连接并设置于容器 15 的底部, 在用导线 4 将蓝色 LED 片 11 连接于其它的导电性端子 17 后, 在蓝色 LED 片 11 上灌注 α 型塞隆荧光体 12 和密封树脂(环氧树脂)14 的混炼物, 加热固化密封树脂 14 制得白色 LED。在该表面安装 LED 中通入 10mA 的电流, 测定发出的光的发光光谱。发光特性及平均显色评价价值示于表 3。获得高亮度下的相关色温低(电灯泡色)的照明器具。

(实施例 2-5)

作为荧光体, 适量混合实施例 2-1 的荧光体和经波长 460nm 激发而发出峰波长为 535nm 的黄绿色光的掺入了 Eu 的 β 型塞隆荧光体这 2 种荧光体, 按照与实施例 2-4 同样的方法, 制得表面安装 LED。发光特性及平均显色评价数值示于表 3。获得白昼光下显色性高于实施例 2-4 的照明器具。

表 3

	灯的功率 (Im/W)	色度坐标(CIE 1931)		相关色温 (K)	平均显色评价数 Ra
		色调 x	色调 y		
实施例 2-4	40.0	0.454	0.408	2860	68.5
实施例 2-5	28.5	0.313	0.322	6450	85.0

(实施例 3)

(实施例 3-1)

作为原料粉末，使用电气化学工业株式会社制 α 型氮化硅粉末(9FW级)、トクヤマ株式会社制氮化铝粉末(F级)、关东化学株式会社制碳酸钙粉末(特级试剂)、和光纯药株式会社制氟化钙粉末(特级试剂)和信越化学工业株式会社制氧化铈粉末(RU级)，按合成后形成为 α 型塞隆单相的配比(参照表 4)。

表 4

	混合组成(质量%)				
	Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	CaF ₂	Eu ₂ O ₃
实施例 3-1	81.65	10.22	3.74	2.92	1.46
实施例 3-2	77.61	12.60	4.74	3.70	1.35
实施例 3-3	73.75	14.92	5.77	4.50	1.07
实施例 3-4	69.88	17.15	6.67	5.20	1.10
实施例 3-5	66.15	19.33	7.57	5.90	1.05
比较例 3-1	85.12	8.29	3.04	2.37	1.19
比较例 3-2	62.50	21.44	8.42	6.57	1.07
比较例 3-3	66.00	16.94	5.86	4.57	3.64

在乙醇溶剂中，对上述原料粉末进行 3 小时的使用氮化硅质罐和磨球的湿式球磨机混合，用旋转蒸发器等过滤，干燥，获得混合粉末。

将 100g 混合粉末装入内径 100mm、高 85mm 的氮化硼制坩埚中，在石墨加热的电炉内，于大气压的氮气气氛中以 1700℃ 的温度进行 12 小时的加热处理。用玛瑙乳钵破碎所得生成物，使生成物通过网眼 45 μ m 的筛子。通过上述操作获得合成粉末。

所得粉末的 XRD 测定(作为测定器使用マツクサイエンス公司制 MXP3)的结果是，合成粉末为 α 型塞隆单相。

此外，采用日立ハイテクノロジーズ株式会社制分光荧光光度计(F4500)，测定蓝色光激发(波长 460nm)时的荧光光谱，求出光谱的峰强度和峰波长。由于峰强度因测定装置和条件而发生变化，所以单位是任意的，进行相同条件下测定的实施例及比较例的比较。上述评价结果示于表 5。

表 5

	Eu 含量 (at%)	发光特性 (460nm 激发)		晶格常数 (nm)		平均二 次粒径 (μm)	杂质合计含量 (Fe, Co, Ni) (ppm)
		峰强度 (任意)	峰波长	a	c		
实施例 3-1	0.175	570	587	0.781	0.567	11.8	300
实施例 3-2	0.164	595	590	0.782	0.568	12	350
实施例 3-3	0.132	615	591	0.784	0.570	13	330
实施例 3-4	0.135	625	590	0.786	0.571	16	300
实施例 3-5	0.134	617	588	0.787	0.572	17	500
比较例 3-1	0.141	390	581	0.780	0.566	10.5	350
比较例 3-2	0.134	150	587	0.788	0.572	18	13000
比较例 3-3	0.450	485	595	0.786	0.571	15	500

实施采用理学电气工业制荧光 X 射线 (ZSX100e) 及 LECO 公司制 O/N 分析 (TC-436) 的组成分析, 求得 Eu 含量为 0.175at%。

实施采用激光衍射散射法的粒子的粒度分布测定 (作为测定仪器采用 μ -ルーター公司制 LS230)。平均粒径 (二次粒子) 为 $11.8\mu\text{m}$ 。

采用 ICP 发光分析法进行合成粉末的杂质分析, Fe、Co、Ni 的合计量为 300ppm。

对采用 XRD 衍射的晶格常数测定的测定方法无特别限定。例如, 将试样和内标物一起混合粉碎, 用 X 射线衍射装置进行测定的方法。内标物一般为氧化铝、氧化镁、二氧化硅等, 最好是与试样的峰不重叠的化合物。X 射线衍射测定后, 采用晶格常数的分析软件进行晶格常数的精密化。作为分析软件, 可例举 リガク 公司制 JADE 等。

利用 XRD 衍射的晶格常数测定的结果是, 晶格常数 a 为 0.781nm, 晶格常数 c 为 0.567nm。晶格常数测定以 JIS K0131 为基准。

(实施例 3-2~3-5)

按照与实施例 3-1 同样的方法和顺序, 混合原料使所得 α 型塞隆的 m 值达到 1.25~2 (参照表 4)。对混合后的原料进行与实施例 3-1 同样的处理, 获得各种合成粉末。

这些合成粉末的评价结果示于表 5。关于发光特性, 实施例 3-4 达到顶点, 峰强度最高。晶格常数测定中, 晶格常数 a、c 的数值都变大。

(比较例 3-1~3-3)

按照与实施例 3-1 同样的方法和顺序混合原料, 使比较例 3-1、3-2 中的 m 值分别为 0.8 和 2.25, 比较例 3-3 中的 m 值为 1.75, Eu 含量在 0.35at% 以上, 与实施例 3-1 同样进行处理, 获得合成粉末。

用使用了铁制罐的振动磨机对比较例 3-2 获得的合成粉末进行 1 分钟粉碎后, 用玛瑙乳钵破碎, 使生成物通过网眼 $45\mu\text{m}$ 的筛子。

对这些合成粉末进行评价, 比较例 3-1 的 m 值为 0.8, 与实施例 3-1 的 m 值 1.0 相比, 发光特性下降, 同时晶格常数值也变小, 比较例 3-2 的 m 值为 2.25, 与实施例 3-5 的 m 值 2 相比, 发光特性下降, 但晶格常数值达到最大。

此外, 比较例 3-3 的合成粉末的发光特性下降, 但晶格常数值与实施例 3-4 相同。

产业上利用的可能性

本发明的荧光体具有紫外线至可见光的较宽的激发范围, 发出可见光, 所以可用于发光元件, 特别是白色 LED, 通过与发光波长的最大强度位于 $100\sim 500\text{nm}$ 、较好是位于 $240\sim 480\text{nm}$ 的紫外线或可见光的激发光源组合, 可作为发光元件或照明器具的荧光体使用。

这里, 引用了 2005 年 2 月 28 日提出申请的日本专利申请 2005-052270 号、2005 年 4 月 15 日提出申请的日本专利申请 2005-118271 号、2005 年 5 月 19 日提出申请的日本专利申请 2005-146917 号及 2005 年 10 月 19 日提出申请的日本专利申请 2005-304268 号的说明书、权利要求书及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

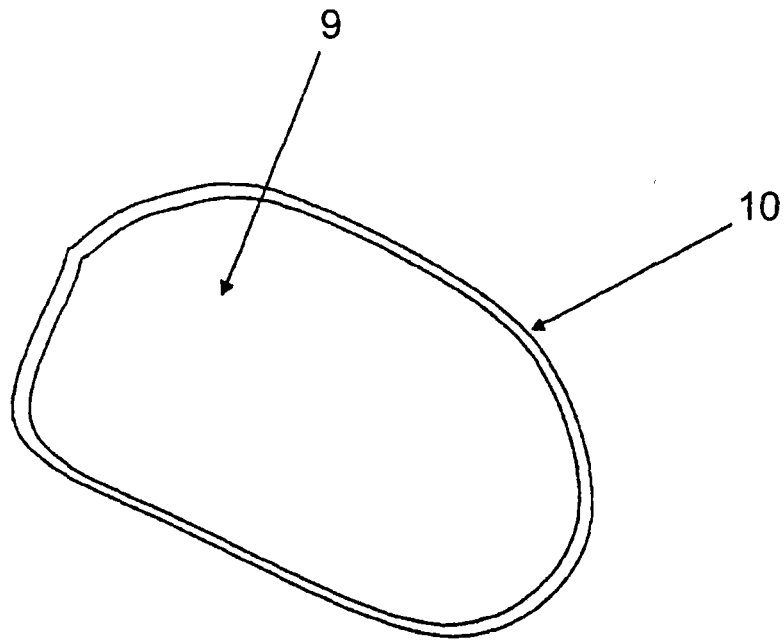


图 1

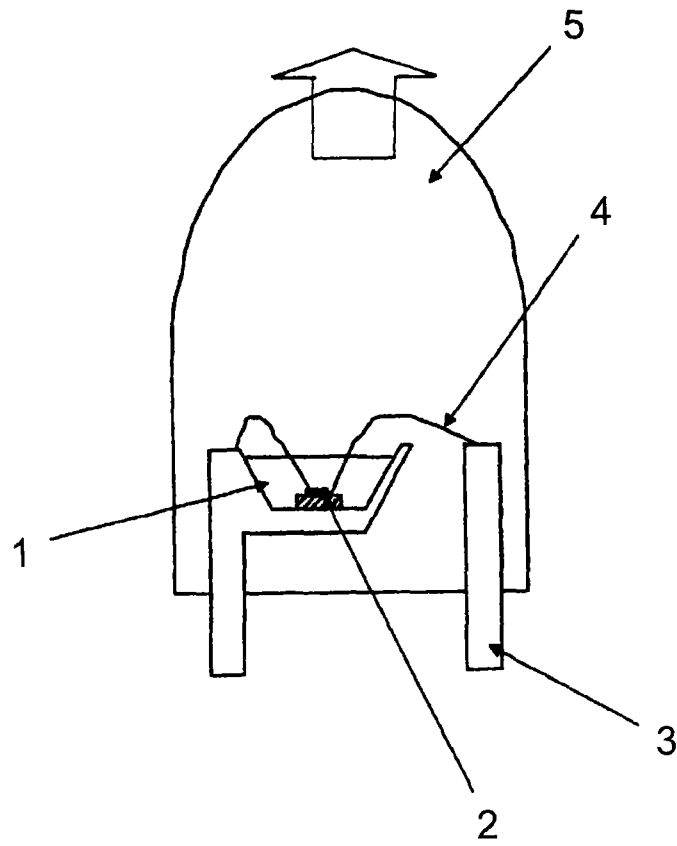


图 2

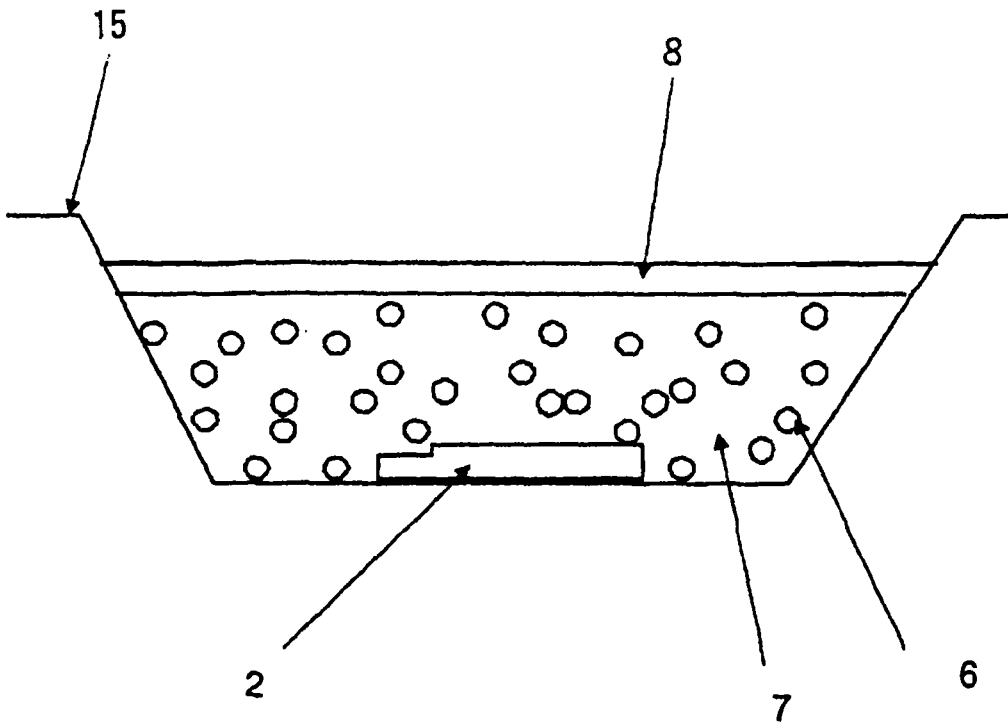


图 3

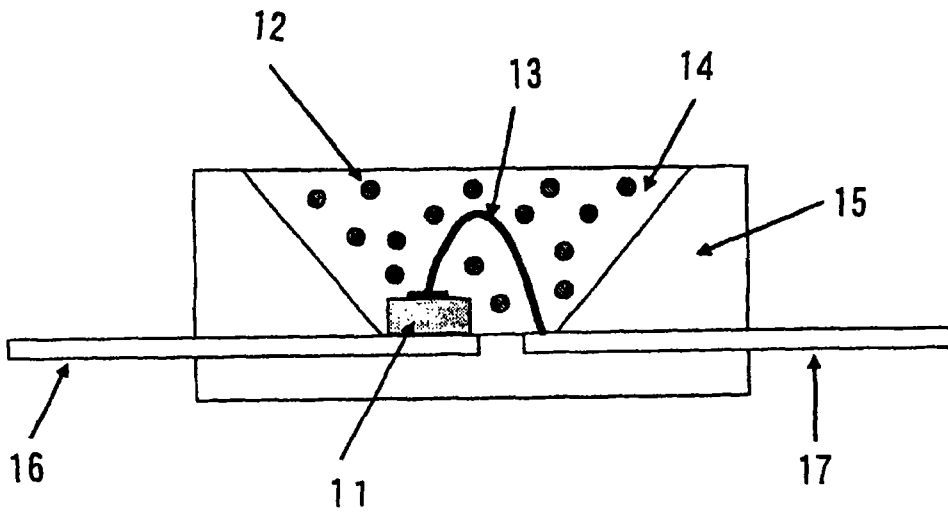


图 4